Über Additionsprodukte von Trialkylphosphinen, -Arsinen und -Stibinen.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Harold Hibbert

aus **Manchester,** England.

ACAD. LIBRARY BASEL

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Beckmann.

Leipzig, den 1. August 1906.

Der Procancellar.
Marx.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535720_0041

Nachstehende Arbeit wurde im Chemischen Laboratoratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch,

sage ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank für das mir stets bewiesene Wohlwollen und das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Allgemeiner Teil 9

Experimenteller Teil 22

Darstellung der Trialkylstibine, -Arsine und -Phosphine . . 22

Dihaloidderivate derselben 25

Additionsprodukte mit Jodcyan 29

Sulfide der Trialkylbasen 30

Jodmethylate derselben 31

Haloid- und Säure-Additionsprodukte des Dimethylsulfids . 33

Chlorwasserstoff und Äthylenoxyd 34

Additionsprodukt aus Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff 35

Umwandlung desselben in Kohlenoxysulfid 37

Jodmethylat des Schwefelkohlenstoffderivats 39

Additionsprodukte aus Triäthylphosphin und Phosgen, Thiophosgen, Kohlenstofftetrachlorid und -bromid 41

Allgemeiner Teil.

In einer Arbeit „Zur Konstitution der Ammoniumsalze“ [1]) ist von A. Hantzsch die Ansicht begründet worden, daß die Dibromadditionsprodukte tertiärer Basen, vor allem das Trimethylamindibromid, nicht gemäß der üblichen Valenzformel

$$(CH_3)_3N\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}$$

Derivate des fünfwertigen Stickstoffs, sondern gemäß der Koordinationsformel $[(CH_3)_3NBr]Br$ Bromtrialkylammoniumbromide seien, wonach also das eine Bromatom durch eine Hauptvalenz, das zweite aber durch eine Nebenvalenz an Stickstoff gebunden ist. Diese Auffassung wird dadurch begründet, daß das Trimethylamindibromid durch Alkalien niemals in das doch ganz beständige Oxyammoniumbromid (bromwasserstoffsaures Hydroxylamin) übergeführt werden kann, was bei einem Derivat des wirklich fünfwertigen Stickstoffs eintreten müßte,

$$(CH_3)_3N\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix} \longrightarrow (CH_3)_3N\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix}$$

sondern daß es stets Trimethylamin $(CH_3)_3N$ regeneriert und Unterbromigsäure HOBr liefert. Dies ist nur mit der Formel $[(CH_3)_3NBr]Br$ vereinbar, nach der primär Bromtrimethylammoniumhydrat $[(CH_3)_3NBr]OH$ und sekundär durch dessen spontanen Zerfall $(CH_3)_3N$ und BrOH erwartet

[1]) Berl. Ber. **38**, 2161 (1905).

werden muß. Damit würden eigentlich zwei „Koordinations-Isomere“ von der Formel $(CH_3)_3N(OH)Br$ bestehen, nämlich

1. Trimethyloxyammoniumbromid $[(CH_3)_3NOH]Br$,
2. Trimethylbromammoniumhydrat $[CH_3)_3NBr]OH$

nur daß das letztere spontan zerfällt, wie alle derartigen Ammoniumhydrate.

Diese bei den Trialkylaminderivaten beobachteten Erscheinungen gaben Anlaß, die Trialkylphosphine, -Arsine und -Stibine $(CH_3)_3R$ in ähnlicher Hinsicht zu untersuchen, wobei sich folgende Resultate ergeben haben:

Die Additionsprodukte $(C_nH_{2n+1})_3RXY$ konnten nicht in zwei „Koordinationsisomeren“

$$[(CH_3)_3RX]Y \text{ und } [(CH_3)_3RY]X$$

isoliert werden; dies kommt wohl daher, daß Phosphor, Arsen und Antimon bekanntlich sowohl hinsichtlich ihrer Valenz als auch hinsichtlich ihrer Affinitätsverhältnisse vom Stickstoff sehr wesentlich abweichen, was sich schon darin ausspricht, daß Phosphine, Arsine und Stibine zu negativen Elementen (Sauerstoff und Halogenen), im Gegensatz zu den Aminen, ausgesprochene Affinität besitzen, und daß sie auch, wie aus den Eigenschaften gewisser Verbindungen geschlossen werden muß, tatsächlich fünfwertig auftreten, also wirkliche Verbindungen von dem Strukturtypus

$$(CH_3)_3(P, As, Sb)\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}$$

erzeugen können.

Namentlich bei den Antimonverbindungen, die den Stickstoffverbindungen am fernsten stehen, und die deshalb hauptsächlich untersucht wurden, liegen die Verhältnisse wesentlich anders als bei diesen.

Trimethylstibin-Dibromid $(CH_3)_3SbBr_2$, aber auch die analoge Arsen- und Phosphorverbindung $(CH_3)_3AsBr_2$ und $(C_2H_5)_3PBr_2$ werden durch Alkalien unter allen Umständen direkt in die Oxyde $(CH_3)_3RO$ übergeführt.

Von den Dihaloiden $(CH_3)_3RX_2$ bezw. $(C_2H_5)_3RX_2$ lassen sich die Stibinderivate wegen ihrer Schwerlöslichkeit aus der wässerigen Lösung der leichtlöslichen Oxyde durch Halogenwasserstoffsäuren ausfällen; die entsprechenden Arsen- und Phosphordihaloide sind aber so leicht löslich, daß man unter gleichen Bedingungen nur die Oxysalze

bezw.

und nicht die Dihaloidsalze $(CH_3)_3RX_2$ bezw. $(C_2H_5)_3RX_2$ erhält.

Diese Erscheinungen hängen mit der äußerst weitgehenden Hydrolyse der Dihaloide zusammen. Sie sind zufolge ihrer Leitfähigkeitsbestimmungen in wässeriger Lösung fast total in Oxyhaloide und freien Halogenwasserstoff zerfallen, wobei außerdem auch die Oxyhaloide noch erheblich hydrolysiert sind.

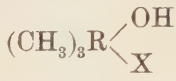
Im Anschluß an die Haloide wurden auch einige Rhodanide untersucht, namentlich das besonders bequem durch Doppelzersetzung zwischen Chlorid und Kaliumrhodanid darstellbare Trimethylstibindirhodanid $(CH_3)_3Sb(SCN)_2$.

Weitere Versuche, aus gleichmolekularen Mengen von Dichlorid $(CH_3)_3SbCl_2$ und Kaliumrhodanid einerseits und von Dirhodanid $(CH_3)_3Sb(SCN)_2$ und Kaliumchlorid andererseits „Koordinationsisomere“ von der Form

$$[(CH_3)_3SbCl]SCN \text{ und } [(CH_3)_3SbSCN]Cl$$

darzustellen, verliefen erfolglos, da ein gemischtes „Chlorid-Rhodanid“ überhaupt nicht erhalten werden konnte.

Die Oxyhaloide



besitzen den Charakter von Salzen äußerst schwacher Basen, sind also in wässeriger Lösung sehr weitgehend in die Oxyde bezw. Hydrate

$$(CH_3)_3RO \text{ oder } (CH_3)_3R\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

und Bromwasserstoffsäure hydrolytisch gespalten.

Ob die Oxybromide in die Oxyde direkt durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure übergehen

$$(CH_3)_3R\begin{matrix}Br\\OH\end{matrix} \longrightarrow (CH_3)_3RO + HBr$$

oder indirekt, indem sie zuerst (wie das Trimethylbrom-ammoniumhydrat) in Trialkylbase und Unterbromigsäure gespalten und dann erst zum Oxyd oxydiert werden, ließ sich nicht entscheiden.

In der Antimonreihe ließ sich das feste Oxybromid $[(CH_3)_3SbOH]Br$ überhaupt nicht darstellen, sondern statt seiner (am besten durch Vermischen von Dibromid und Oxyd in wässeriger Lösung) das gut kristallisierende Anhydrid:

$$(CH_3)_3Sb\begin{matrix}Br\ Br\\O\end{matrix}Sb(CH_3)_3.$$

Trimethylarsinoxyd und Trimethylstibinoxyd besitzen auch — zum Unterschied von Trimethylaminoxyd, aber in Analogie zum Triäthylphosphinoxyd — in wässeriger Lösung kaum noch basische Eigenschaften; sie reagieren völlig neutral.

Ihre Lösungen in einem Molekül Halogenwasserstoff enthalten aber zufolge der Leitfähigkeitsbestimmungen doch gewisse Mengen der Salze $[(CH_3)_3ROH]Br$, welche also zwar sehr weitgehend, aber doch nicht total hydrolysiert sind.

Additionsprodukte aus Jodcyan und Trimethylstibin $(CH_3)_3Sb$, CNJ, existieren zwar, gestatteten aber wegen ihrer Unbeständigkeit leider keine genauere Untersuchung.

Wegen der neuerdings stark hervorgetretenen großen Analogie der basischen Eigenschaften der Elemente der Sauerstoffreihe mit denen der Elemente der Stickstoffreihe wurde auch Dimethylsulfid $(CH_3)_2S$ mit den oben behandelten Trimethylverbindungen $(CH_3)_3R$ auf seine Fähigkeit zur Salzbildung verglichen. In der Tat verhalten sich auch Dimethylsulfiddibromid $(CH_3)_3SBr_2$, das Oxybromid $(CH_3)_2SOH \cdot Br$ und das Oxynitrat $(CH_3)_2SOH \cdot NO_3$ fast genau wie die entsprechenden Trimethylstibinverbindungen; auch die Dimethyloxysulfoniumsalze sind also sehr weitgehend hydrolysiert, und die Basen bezw. Oxyde neutral reagierende Stoffe von minimalem Leitvermögen.

Die Sulfide besitzen noch weniger Neigung, sich mit Jodcyan zu vereinigen, als Trimethylstibin.

Die Phosphor-, Arsen- und Antimontrialkylsulfide $(C_nH_{2n+1})_3RS$ zeigen eigentümliche Reaktionen. Wie schon durch A. W. Hofmann bekannt, verhalten sich Trimethylarsinsulfid $(CH_3)_3AsS$ und Trimethylstibinsulfid $(CH_3)_3SbS$ insofern wie Alkalisulfide, als sie Schwermetallsalze als Metallsulfide ausfällen, während Triäthylphosphinsulfid $(C_2H_5)_3PS$, im Gegensatz zu den alkylfreien Phosphorsulfiden, seinen Schwefel auch in wässeriger Lösung überhaupt nicht (als Schwefelwasserstoff oder Metallsulfid) verliert.

Abgesehen von dieser Sonderstellung der Phosphorverbindung verhalten sich aber die Trialkylphosphin-, Arsin- und Stibinsulfide gleichartig gegen Alkyljodide. Sie geben mit Methyljodid Additionsprodukte $(CH_3)_3RS \cdot CH_3J$ von den Eigenschaften der Salze, deren Beständigkeit in der Phosphorreihe am größten, in der Antimonreihe am geringsten ist.

Triäthylphosphinsulfid-Jodmethylat $(C_2H_5)_3PS \cdot CH_3J$ ist in Wasser als völlig dissoziiertes Neutralsalz beständig und bildet die Jonen $(C_2H_5)_3PSCH_3'$ und J'; erst durch Kochen in wässeriger Lösung zerfällt es langsam, durch

Alkali fast augenblicklich in Triäthylphosphinoxyd, Merkaptan und Jodwasserstoffsäure, nach der Gleichung

$$(C_2H_5)_3PS \cdot CH_3J + H_2O = (C_2H_5)_3PO + HJ + HSCH_3.$$

Die entsprechenden Arsen- und Antimonderivate sind viel unbeständiger; sie werden schon durch Wasser, ähnlich wie die Phosphorverbindungen erst durch Alkali, zersetzt. Die Zersetzung der Arsenverbindung $(CH_3)_3AsS \cdot CH_3J$ verläuft ganz ähnlich der der Phosphorverbindung. Die des Antimonderivats wurde seiner Unbeständigkeit wegen nicht untersucht.

Für diese Jodmethylate sind zwei Strukturformeln möglich, die sich z. B. in der Phosphorreihe so darstellen lassen:

I. $(C_2H_5)_3 \vdots P : S\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ J\end{matrix}$ und II. $(C_2H_5)_3 \vdots P\begin{matrix}SCH_3\\ \diagdown\\ J\end{matrix}$

Sulfoniumsalz. Phosphoniumsalz.

Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln hat nicht getroffen werden können.

Außer den vorher besprochenen, gewissermaßen normalen oder „anorganischen“ Additionsprodukten der Verbindungen $(CH_3)_3R$ existieren noch, und zwar fast nur in der Phosphorreihe, eigenartige Additionsprodukte mit Kohlenstoffverbindungen, die meist schon von A. W. Hofmann vor fast fünfzig Jahren entdeckt worden sind.

Hierher gehört vor allem das bekannte rote Produkt aus Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff,[1]) außerdem aber auch zahlreiche farblose Verbindungen, die aus Triäthylphosphin durch alle Halogenderivate des Methans,[2]) aber auch durch Tetranitromethan, Thiophosgen und Phosgen, ebenfalls unter großer Wärmeentwicklung fast momentan entstehen. Die letzterwähnten Verbindungen besitzen die

[1]) Hofmann, Liebigs Annalen, Spl. **I**, 26.

[2]) Hofmann, Proc. Royal Soc. (Lond.) **X**, 189, 616; **XI**, 291, 292.

Konstitutionsformeln von Phosphoniumsalzen, die dem einfachsten Phosphoniumchlorid aus Triäthylphosphin und Chlormethyl analog sind; so entspricht das Produkt aus Jodoform der Formel $HC(PR_3)_3J_3$.

Aus Kohlenstofftetrachlorid sollen nach Hofmann die zwei Produkte

$$C(PR_3Cl)_4 \quad \text{und} \quad ClC(PR_3Cl)_3$$

entstehen, deren Bildung allerdings nur indirekt von ihm nachgewiesen wurde. Tatsächlich entsteht aber, wie durch das Verhalten des Produktes aus Kohlenstofftetrabromid bestätigt wurde, hierbei nur das letztere Produkt; alle vier Chloratome lassen sich also bei dieser Reaktion ebenso wenig durch Triäthylphosphin verdrängen, als man aus Kohlenstofftetrachlorid Tetraphenylmethan $C(C_6H_5)_4$ erhalten kann; wie im letzteren Falle nur das Triphenylmethanderivat $X \cdot C(C_6H_5)_3$ entsteht, so im ersteren, hier vorliegenden Falle nur das Trisubstitutionsprodukt $ClC(PR_3Cl)_3$.

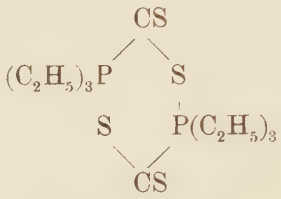
Schwieriger zu deuten ist die Konstitution des Schwefelkohlenstoffderivates.

Nach A. W. Hofmann ist es ein Thioester vom Typus der Thiocarbaminsäure

$$\begin{array}{l} \quad\quad P(C_2H_5)_2 \\ \quad\quad / \\ C = S \\ \quad\quad \backslash \\ \quad\quad SC_2H_5 \end{array}$$

jedoch ist diese Formel nicht haltbar. Denn es ist gerade auch nach den vorher angeführten Reaktionen des Triäthylphosphins nicht anzunehmen, daß ein Alkyl schon weit unter 0^0 vom Phosphor an den Schwefel wandert; ferner liefert das Additionsprodukt unter den verschiedensten, unten angegebenen Bedingungen sehr leicht Triäthylphosphin zurück; die danach anzunehmende Rückwanderung des Alkyls ist aber geradezu als unmöglich zu bezeichnen.

Wohl in Erkenntnis dieser Schwierigkeit hat Armstrong[1]) für die Verbindung das doppelte Molekulargewicht angenommen und eine ringförmige Struktur



vorgeschlagen; aber auch diese Annahme ist nicht haltbar, da das Produkt nach der ausgeführten Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol monomolekular ist.

Die zur Aufklärung der Konstitution unternommenen Versuche haben folgende Tatsachen ergeben:

Das rote Additionsprodukt verhält sich wie eine schwache Base, liefert aber zwei verschiedene Arten von Salzen: Erstens mit starken Säuren farblose Salze; zweitens mit Jodmethyl farbige rote Salze. Das durch Salzsäure entstehende Chlorid $(C_2H_5)_3PCS_2$, HCl liefert durch Natronlauge das ursprüngliche Produkt zurück, wird beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure nicht angegriffen, in schwach saurer Lösung aber langsam partiell zersetzt unter Ausscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff, wobei jedoch der größte Teil der Verbindung unzersetzt bleibt.

Auffallenderweise zersetzt sich das rote Produkt auch mit wasserfreien Fettsäuren schon bei gelindem Erwärmen und zwar viel leichter, als durch Salzsäure, jedoch unter Bildung anderer Produkte. Da hierbei im Rückstand große Mengen von Triäthylphosphinsulfid gefunden wurden, wurde anfangs eine glatte Zersetzung im Sinne der Gleichung

$$(C_2H_5)_3P \cdot CS_2 \longrightarrow (C_2H_5)_3PS + CS$$

vermutet und in dem entweichenden Gase das lang gesuchte Kohlenmonosulfid CS gesucht. Allein ohne Erfolg. Das

[1]) Chem. Soc. (London) Memorial Lectures No. III.

sich entwickelnde Gas ist vielmehr Kohlenoxysulfid und in so reinem Zustande, daß diese Zersetzung geradezu als sicherste Darstellungsmethode jenes so schwer rein zu erhaltenden Gases zu empfehlen ist. Im Rückstande sind außer Trimethylphosphinsulfid noch andere schwefelhaltige organische Verbindungen vorhanden, wohl Derivate von Thiofettsäuren, als Zeichen, daß der Prozeß doch komplizierter als nach obiger Gleichung verläuft.

Das rote Jodmethyladditionsprodukt $(C_2H_5)_3PCS_2 \cdot CH_3J$ ist, gleich dem Produkt $(C_2H_5)_3PS \cdot CH_3J$, ein neutrales Salz. Die rote Farbe der Lösung bleibt auch nach der Überführung in das Chlorid bestehen, ist also auf das Kation und nicht auf das Jod zurückzuführen.

Die freie Base läßt sich nur vorübergehend nachweisen; sie reagiert stark alkalisch, zersetzt sich aber äußerst rasch unter Bildung von Merkaptan und anderen Produkten.

Die Konstitution der Verbindung $(C_2H_5)_3P \cdot CS_2$ könnte durch vier Strukturformeln ausgedrückt werden:

I. $SC\begin{matrix}\diagup P(C_2H_5)_2 \\ \diagdown SC_2H_5\end{matrix}$ II. $(C_2H_5)_3P : S : C : S$

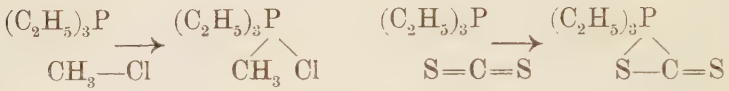
III. $(C_2H_5)_3P\begin{matrix}\diagup S \\ \diagdown S\end{matrix}C$ IV. $(C_2H_5)_3P\begin{matrix}\quad \\ S\end{matrix}\!\!\diagup\!\!\diagdown C : S$

Von denselben fällt die erste Formel aus den schon angeführten Gründen weg; die Formeln II und III scheiden so gut wie sicher aus, weil nach ihnen Phosphor nur mit Schwefel und nicht mit Kohlenstoff verbunden wäre, während er doch bei den zweifellos analogen Additionsprodukten von Triäthylphosphin mit Halogenmethanen in Verbindung mit Kohlenstoff treten muß.

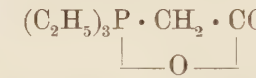
Es bleibt somit nur Formel IV übrig, die bereits von P. Jacobson[1]) vorgeschlagen worden ist.

[1]) Lehrbuch d. org. Chemie, Bd. **I**, S. 263.

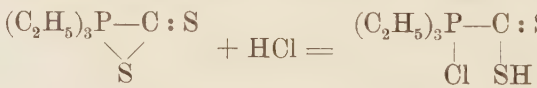
Bei der Entstehung des roten Produktes wird also der Kohlenstoff des Schwefelkohlenstoffs, wie der der übrigen Methanderivate mit dem Phosphor zusammentreten, nur daß sich gleichzeitig auch ein Schwefelatom an Phosphor bindet. Dadurch wird ein Ring erzeugt, durch den der Körper $(C_2H_5)_3P \cdot CS_2$ viel indifferenter wird als die salzartigen Verbindungen $(C_2H_5)_3P \cdot CH_3Cl$, in denen das Chlor abdissoziierbar ist:



Das Additionsprodukt verhält sich auch entsprechend der Formel IV wie ein betaïnartiges inneres Anhydrid einer Thiocarbonsäure, also ähnlich dem Betaïn der Phosphorreihe



das aus Triäthylphosphin und Chloressigsäureäthylester $Cl \cdot CH_2COOC_2H_5$ durch nachherige Behandlung mit Silberoxyd entsteht,[1]) und das unter Aufspaltung des Anhydridringes ein salzsaures Salz $Cl(C_2H_5)_3P \cdot CH_2COOH$ liefert. Genau so entsteht aus dem Schwefelkohlenstoff-Triäthylphosphin durch Salzsäure das farblose Chlorid $Cl(C_2H_5)_3P \cdot CSSH$:



Dieses Salz ist zufolge seiner sauren Reaktion in wässeriger Lösung teilweise, aber in konzentrierter Salzsäure nicht hydrolytisch gespalten und bleibt deshalb gerade in stark saurer Lösung selbst beim Kochen unverändert. Wenn sich dagegen die schwach saure oder wässerige Lösung des Salzes beim Erwärmen unter Entwickelung von Schwefel-

[1]) A. W. Hofmann, Proc. Royal Soc. (Lond.) **XI,** 525.

wasserstoff und Abscheidung von etwas Schwefel langsam zersetzt, so wird nur der durch Hydrolyse erzeugte Anteil an freiem Betaïn $HO \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CSSH$ zersetzt. Da derselbe relativ gering ist, wird dem entsprechend selbst nach mehrstündigem Kochen auf Zusatz von Natronlauge der größte Teil der ursprünglichen Verbindung

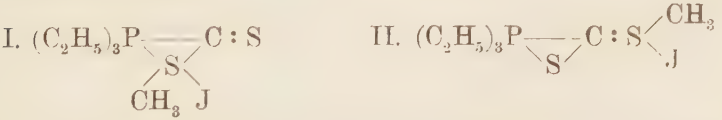
wieder ausfallen.

Durch Alkali wird diese Zersetzung wohl nur deshalb nicht beschleunigt, weil alsdann das viel beständigere rote Anhydrid zurückgebildet wird, das wegen seiner Unlöslichkeit und größeren Indifferenz ausfällt und durch Wasser erst über 100° zersetzt wird.

Während das salzsaure Salz aus dem roten Additionsprodukt farblos ist, weil bei seiner Bildung der „chromophore" Ring gesprengt wird, ist das Methyljodidderivat, obgleich auch ein Salz, von tiefroter Farbe wie der ursprüngliche Körper, und auch von ganz anderem Verhalten als das farblose Chlorid.

Die Salzbildung durch Jodmethyl wird also an anderer Stelle erfolgen; der nur durch Wasserstoffionen sprengbare Ring bleibt erhalten und das Jodmethyl wird vom Schwefel unter Bildung eines Sulfoniumsalzes addiert, wie denn auch das Methyl bei der Zersetzung als Merkaptan austritt.

Soweit erhalten die roten methylierten Salze eine der beiden Formeln

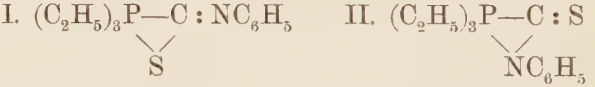


zwischen welchen allerdings nicht entschieden werden kann, da die Bildung der Zersetzungsprodukte, Jodwasserstoffsäure, Triäthylphosphinoxyd, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Merkaptan sich durch beide Formeln gleich gut erklärt.

Das Additionsprodukt von Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff ist zwar das beständigste, aber doch nicht das einzige dieser Art.

Allerdings ist das Zustandekommen dieses eigenartigen „chromophoren“ Ringes von der Natur seiner beiden Komponenten besonders abhängig. So ist, wie bereits A. W. Hofmann fand, schon die Verbindung aus Trimethylphosphin weniger beständig als das Triäthylderivat, und aus Trialkylstibinen und -Arsinen entstehen analoge Verbindungen überhaupt nicht. Dagegen bildet Trimethylamin[1]) durch Schwefelkohlenstoff ein Additionsprodukt, das zuerst als gelb, dann aber als farblos beschrieben wird. Daß der Schwefelkohlenstoff weder durch Kohlenoxysulfid noch durch Kohlensäure ersetzt werden kann, wurde bestätigt; neu gefunden wurde, daß Phosgen und Thiophosgen mit Triäthylphosphin auch Additionsprodukte liefern, deren Zusammensetzung allerdings noch nicht festgestellt wurde.

Dem Schwefelkohlenstoff-Additionsprodukt sind analog die auch von A. W. Hofmann entdeckten gelben Additionsprodukte mit Senfölen.[2]) Von den beiden möglichen Formeln



ist die erstere zweifellos die richtige, da Triäthylphosphin eine viel größere Affinität zum Schwefel hat als zum Stickstoff, und da es sich mit Isocyansäureestern garnicht vereinigt,[2]) also Verbindungen vom Typus der zweiten Formel überhaupt nicht bildet.

Da diese Senföl-Triäthylphosphine nicht nur mit Jodmethyl, sondern auch mit Salzsäure gelbe (also nicht wie das Schwefelkohlenstoffderivat farblose) Salze liefern, so wird

---

[1]) Bleunard, Bull. Soc. Chim. **33**, 13.

[2]) Ann. Chem. Spl. **I**, 36 und 57.

hier die Salzsäure ohne Sprengung des Ringes an den Anilinrest addiert werden. Die Salze werden also der Formel

$$(C_2H_5)_3P\begin{array}{l}—C:N\cdot C_6H_5,\ HCl\\ \diagdown\diagup\\ \quad S\end{array}$$

entsprechen; sie erscheinen hiernach analog den Chlorhydraten der Anile, und verhalten sich auch dem Benzalanilinsalz $C_6H_5CH:NC_6H_5$, HCl insofern analog, als sie durch Wasser ebenfalls zersetzt werden.

Daß diese Additionsprodukte farbig sind, muß vorläufig als eine Tatsache hingenommen werden, für die eine geeignete Erklärung noch nicht gegeben werden kann.

Daß die Farbe mehr mit dem Ring als mit der Doppelbindung zusammenhängt, zeigt sich wohl dadurch, daß beim Öffnen des „chromophoren“ Ringes die Farbe verschwindet.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Trialkylstibine, -Arsine und -Phosphine.

Die bisher allein bekannte alte Frankland-Hofmannsche Methode zur Gewinnung von Trialkylphosphinen, -Arsinen und -Stibinen vermittelst Zinkalkylen ist nicht nur sehr umständlich und mühsam, sondern auch sehr kostspielig. Auch bei ihr kann, wie bei vielen ähnlichen Reaktionen, das Zinkäthyl mit sehr gutem Erfolge durch Grignards Reagens ersetzt werden.

Seit der Ausarbeitung dieser Methode sind zwei Arbeiten auf demselben Gebiet veröffentlicht worden. P. Pfeiffer[1]) hat ganz ähnlich aus Brombenzol die aromatischen Repräsentanten erhalten, und V. Auger und M. Billy[2]) haben dieselbe Reaktion bei großem Überschuß der Haloide ($AsCl_3$ usw.) studiert; es sei den genannten Fachgenossen gedankt, daß sie nach Kenntnisnahme meiner Resultate ihre Arbeiten in gleicher Richtung nicht fortgesetzt haben.

Auger und Billy haben durch Einwirkung von Magnesiumäthylbromid auf überschüssiges Phosphor-, Arsen- und Antimon-Trichlorid keine oder nur sehr wenig Trialkylverbindungen und dafür andere Produkte erhalten.

Läßt man dagegen, wie ich es getan habe, Antimon-, Arsen- und Phosphor-Trichlorid mit drei oder mehr Molekülen der Magnesiumalkylverbindung in ätherischer Lösung reagieren, so bilden sich in einer Ausbeute bis zu 75 % die

[1]) Berl. Ber. **37**, 4620 (1904).
[2]) Compt. rend. **139**, 597 (1904).

Trialkylderivate, die in einem Strom von Kohlendioxyd abdestilliert werden und im allgemeinen in diesem Destillat sofort weiter verarbeitet bezw. in luftbeständige Derivate übergeführt werden können.

Darstellung von Trimethylstibin.

In eine ätherische Lösung von Magnesiummethyljodid (aus 6.1 g Magnesium, 35,5 g Methyljodid und 200—300 ccm absolutem Äther) läßt man in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung eine Lösung von 18,9 g Antimontrichlorid in 80—100 ccm Äther langsam eintropfen, wobei ein heftige Reaktion stattfindet. Zuerst fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich aber sofort wieder auflöst. Nach Zusatz der ganzen Menge Antimontrichlorid hat sich die Lösung in zwei Schichten geteilt, eine obere ätherische und eine untere sehr dicke ölige, die nach kurzer Zeit erstarrt. Der Kolbeninhalt wird aus einem Ölbade im Kohlensäurestrom sofort destilliert. Hierbei geht der größte Teil des Antimontrimethyls mit dem Äther über: doch wurde die Destillation fortgesetzt, bis das Thermometer im Ölbade 170° anzeigte. Über 170° destillieren andere Nebenprodukte über.

Das gebildete Antimontrimethyl wurde sofort durch Zusatz von Brom als Dibromid $Sb(CH_3)_3Br_2$ in schönen, weißen Kristallen gefällt und als solches gewogen.

Danach entstehen 60—70% der Theorie an Trimethylstibin, gemäß der Gleichung:

$$SbCl_3 + 3\,MgCH_3J = Sb(CH_3)_3 + 3\,MgClJ.$$

Darstellung von Trimethylarsin.

Zu einer ätherischen Lösung von Magnesiummethyljodid (aus 12,2 g Mg, 71 g Methyljodid und 200—300 ccm absolutem Äther) fügte man bei —20° eine Lösung von 50 g Arsentribromid in 100 ccm Äther langsam hinzu, wobei auch hier unter Aufsieden anfangs ein gelber Nieder-

schlag entstand, der aber sofort verschwand. Im übrigen wurde genau wie oben verfahren, jedoch nicht aus dem Ölbade, sondern direkt aus dem Wasserbade abdestilliert. Das schon mit dem Äther übergehende Arsentrimethyl wurde wegen seiner besonderen Giftigkeit direkt in einer Vorlage mit überschüssigem Brom aufgefangen, mit dem es sich zu dem Perbromide $As(CH_3)_3Br_4$ vereinigt. Die Ausbeute beträgt über 70%.

Darstellung von Triäthylphosphin.

Die Reaktion zwischen Magnesiumäthylbromid und Phosphortribromid verläuft insofern etwas anders wie die vorhergehenden, als bei den oben angeführten Bedingungen und Mengenverhältnissen in dem Ätherdestillat nur sehr wenig Triäthylphosphin auftritt. Man erhält aber auch hier sehr gute Ausbeuten, wenn man einen großen Überschuß von Magnesiumäthylbromid, etwa die dreifache Menge, anwendet und folgendermaßen verfährt:

Zu der ätherischen Lösung von Magnesiumäthylbromid (aus 48,6 g Mg und 218 g Äthylbromid in 400—500 ccm absolutem Äther) läßt man in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung eine Lösung von 60 g Phosphortribromid in etwa 75 ccm Äther sehr langsam eintropfen. Nach Vollendung der sehr heftigen Reaktion wird auch hier sofort aus dem Ölbade im Kohlensäurestrom abdestilliert, und das Triäthylphosphin im Destillat durch direktes Einleiten in eine Mischung von Äther und Schwefelkohlenstoff in die bekannte rote Doppelverbindung $P(C_2H_5)_3 \cdot CS_2$ übergeführt und als solche gewogen. Hierbei ging jedoch nur sehr wenig mit dem Äther und selbst bis etwa 110° nur eine geringe Menge (aus obiger Portion 2,6 g = 6%) Triäthylphosphin über. Auch von 110—160° destillierten während ca. zwei Stunden nur 8,6 g = 20%; die Hauptmasse von 19 g = 44% folgte erst von 160—200° im Verlauf von zwei bis drei Stunden.

Alles dies weist darauf hin, daß das Triäthylphosphin nicht (wie das Trialkylarsin und -Stibin) direkt gebildet wird, sondern daß primär entweder bromhaltige Zwischenprodukte oder auch Additionsprodukte entstehen, die erst bei höherer Temperatur freies Triäthylphosphin liefern. Welche von diesen Möglichkeiten wirklich eintritt, wurde nicht untersucht: es genügte mir, eine Ausbeute an Phosphortriäthyl von 70% der Theorie zu erhalten.

Darstellung und Eigenschaften der Haloidderivate.

Trialkylstibinderivate.

Trimethylstibindibromid $(CH_3)_3SbBr_2$.

Diese zuerst von Buckton[1]) dargestellte Verbindung erhält man am leichtesten durch Behandlung einer ätherischen Lösung von Trimethylstibin mit Brom.

Der weiße kristallinische Niederschlag wird aus Alkohol in Form von schönen weißen Nadeln gewonnen.

1. 0,4447 g ergab 0,5102 g AgBr
2. 0,4700 g „ 0,5395 g „

Für $(CH_3)_3SbBr_2$ berechnet: Br = 49,21%
gefunden: 1. 48,62%; 2. 48,85%.

Trimethylstibindichlorid $(CH_3)_3SbCl_2$ wurde nach Buckton durch Einleiten von Chlor aus der wässerigen Lösung des Dibromids als schwer lösliche, weiße Nadeln gefällt.

Analyse.

0,4594 g ergab 0,5501 g AgCl.

Für $(CH_3)_3SbCl_2$ berechnet: Cl = 30,05%
gefunden: 29,61%.

---

[1]) Chem. Soc. **XIII.**

Trimethylstibinoxybromid $(CH_3)_3SbO \cdot (CH_3)_3SbBr_2$.

Eine wässerige Lösung des Dibromids wird halbiert. Die eine Hälfte wird mit überschüssigem Silberoxyd behandelt, abfiltriert, mit der zweiten Hälfte gemischt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade abgedunstet.

Das ausgeschiedene Oxybromid wird zweimal aus Alkohol umkristallisiert.

Die Analyse zeigte, daß das Salz nicht das Hydroxyd $(CH_3)_3SbOH \cdot Br$, sondern dessen Anhydrid ist:

1. 0,4931 g ergab 0,3620 g AgBr = 31,24 % Br.
2. 0,2535 g entsprach 20,15 ccm $^n/_{20}$ $AgNO_3$ = 31,76 % Br.

Für $(CH_3)_3SbBr_2 \cdot (CH_3)_3SbO$ berechnet 31,60 % Br.
Für $(CH_3)_3Sb(OH)Br$ berechnet 30,52 % Br.
Gefunden: 31,24 % und 31,76 % Br.

Die Titrierung des Trimethylstibindibromids, -dichlorids und -oxybromids mit Natronlauge wurde in wässeriger Lösung in Gegenwart von Phenolphtalein ausgeführt und ergab sehr genaue Resultate:

Dibromid: 20 ccm $^n/_{25}$ Salzlösung entsprachen 20,02 ccm $^n/_{25}$ NaOH;

Dichlorid: 20 ccm $^n/_{25}$ Salzlösung entsprachen 19,93 ccm $^n/_{25}$ NaOH;

Oxybromid: 20 ccm $^n/_{25}$ Salzlösung entsprachen 19,96 ccm $^n/_{25}$ NaOH.

Trialkylarsinderivate.

Trimethylarsindibromid $(CH_3)_3AsBr_2$ wird am besten aus dem obenerwähnten Perbromid durch Behandeln mit Aceton erhalten, wobei dieses rote Produkt sofort in das weiße kristallinische Dibromid $(CH_3)_3AsBr_2$ übergeht.

Nach dem Abfiltrieren und Abwaschen mit Äther wurde es analysiert:

0,4311 g entsprach 30,47 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

Für $(CH_3)_3AsBr_2$ berechnet: 57,11 % Br

gefunden: 56,51 % Br.

Eine wässerige Lösung, mit Natronlauge titriert, ergab folgendes:

0,4311 g entsprach 75,55 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

Für $(CH_3)_3AsBr_2(=2HBr)$ berechnet: 76,95 ccm.

Wie schon hieraus hervorgeht, sind die den Dihaloiden zugehörigen Basen sämtlich sehr schwach, da sie eben gegen Phenolphtalein indifferent sind. Triäthylphosphin-, Trimethylarsin- und Trimethylstibinoxyd sind gleich dem Trialkylphosphinoxyden äußerst hygroskopisch und deshalb sehr schwer in ganz reinem Zustand zu gewinnen. Übrigens reagiert auch das aus dem Dibromid $(C_2H_5)_3PBr_2$ erhaltene Triäthylphosphinoxyd selbst gegenüber Lackmus ganz neutral.

Der neutralen Reaktion der Oxyde R_3 (P, As, Sb) O entspricht die weitgehende Hydrolyse der Dibromide, die sich in den großen Werten der molekularen Leitfähigkeit zu erkennen gibt.

Leitfähigkeiten bei 25°.

v	64	128	256	812	1024
	Triäthylphosphindibromid $(C_2H_5)_3PBr_2$.[1])				
μ	513,6	535,3	549,5	562,5	565,9
	Trimethylarsindibromid $(CH_3)_3AsBr_2$.				
μ	496,8	510	524,7	536,2	559,6
	Trimethylstibindibromid $(CH_3)_3SbBr_2$.				
μ	500	509,3	513,2	518	521

Diese Werte zeigen zunächst durch ihr große Übereinstimmung, daß Triäthylphosphin, -Arsin und -Stibin als Basen von ein und derselben Größenordnung sind; ferner,

[1]) Schick, Inaug.-Diss., Würzburg.

daß ihre Stärke sehr gering sein muß, da die Leitfähigkeiten von nicht hydrolysierten Haloidsalzen der zweiwertigen Metalle und Diamine weniger als halb so groß sind.

Obgleich nach diesen hohen Zahlenwerten die Hydrolyse der Dihaloide sehr stark ist, so ist sie doch noch lange nicht vollständig im Sinne der totalen Spaltung in 2 Mol. HBr und 1 Mol. Oxyd, da bereits die Leitfähigkeit von 1 Mol. HBr bei gleichen Verdünnungen 402—406 beträgt. Die Hydrolyse der Dihaloide wird also überwiegend zu Oxyhaloiden führen, die dann ihrerseits noch in geringerem Grade hydrolysiert werden. Dies wird bestätigt durch die Werte der Leitfähigkeit von

Trimethylstibinoxybromid bei 25°.

v	80	160	320	640	1280
μ	201,2	211,8	220,6	231,2	243,9

Diese Verbindung verhält sich also wie ein mäßig hydrolysiertes Salz.

Trimethylstibindirhodanid $(CH_3)_3Sb(SCN)_2$ erhält man am besten durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Dichlorids (1 Mol.) mit alkoholischem Kaliumrhodanid (2 Mol.); aus dem Filtrat vom Kaliumchlorid scheidet es sich in schönen weißen Kristallen ab, die in organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser leicht, aber in kaltem Wasser schwer löslich sind.

0,7032 g entsprach 50,60 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.
Für $(CH_3)_3Sb(SCN)_2$ berechnet: 41,31 % (SCN)
gefunden: 41,80 % (SCN).

Wie schon erwähnt verliefen alle Versuche, die „Koordinationsisomeren“

$[(CH_3)_3SbCl]SCN$ und $[(CH_3)_3SbSCN]Cl$

darzustellen, resultatlos; denn durch Behandlung des Dichlorids (1 Mol.) mit Kaliumrhodanid (1 Mol.) bekam man

nur das Dirhodanid $(CH_3)_3Sb(SCN)_2$ neben unverändertem Dichlorid $(CH_3)_3SbCl_2$.

Alle Dihaloide vom Typus $(CH_3)_3RX_2$ besitzen keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich beim Erhitzen.

Trimethylstibin und Jodcyan.

Aus gleichmolekularen Mengen von Trimethylstibin und Jodcyan in ätherischer Lösung scheidet sich bei -20^0 ein weißgelber Niederschlag aus, der zweifellos das Additionsprodukt darstellt, aber so unbeständig ist, daß er nicht in reinem Zustand isoliert werden konnte. Er riecht fortwährend nach Blausäure und färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur rasch dunkel.

Dieses Additionsprodukt ist in Wasser und Alkohol löslich; doch kristallisiert es aus letzterem unter Verlust des gesamten Cyans als Trimethylstibinoxyjodid $(CH_3)_3SbO \cdot (CH_3)_3SbJ_2$.

Analyse.

0,4627 g entsprach 15,20 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

Für $Sb(CH_3)_3O \cdot (CH_3)_3SbJ_2$ berechnet: J = 42,28%
gefunden: 41,68%.

Die Analysen des ursprünglichen Jodcyanadditionsproduktes gaben trotz zahlreicher Abänderungen überaus schwankende Resultate, namentlich im Cyangehalt, sodaß auf deren Anführung verzichtet werden kann.

Chlorcyan reagiert nicht mit Trimethylstibin.

Triphenylstibin und Jodcyan liefern wenigstens ein etwas haltbareres Produkt. Das nach Pfeiffer und Heller[1]) dargestellte Triphenylstibin vom Smp. 46—48° gibt in ätherischer Lösung mit Jodcyan bei $-10°$, namentlich wenn letzteres nicht im Überschuß vorhanden ist, sofort ein weißes kristallinisches Produkt, das aber doch trotz seiner größeren

[1]) Berl. Ber. **37**, 4620 (1904).

Beständigkeit stets nach Blausäure riecht, auch im Exsikkator fortwährend leichter wird und nicht umkristallisiert werden kann. Zur Analyse des direkt erhaltenen, kurze Zeit im Exsikkator getrockneten Produktes wurde die Blausäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure abdestilliert, und, wie üblich, durch Silbernitrat bestimmt. Das Jod wurde entweder durch salpetrige Säure oder durch Kaliumpermanganat und Schwefelsäure ausgeschieden, in Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff aufgelöst und mit Thiosulfatlösung titriert.

Die so gefundenen Zahlen lassen wenigstens erkennen, daß ein, wenn auch sehr unreines Jodcyanadditionsprodukt vorlag.

Für $(C_6H_5)_3Sb(CN)J$ berechnet: J = 25,01 %, CN = 5,1 %
gefunden: J = 24,40 %, CN = 4,3 %.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich; beim Erhitzen zersetzt sie sich unter starker Blausäureentwickelung.

Sulfide der Trialkylbasen $R_3(P, As, Sb)S$.

Trimethylstibinsulfid $(CH_3)_3SbS$ und Trimethylarsinsulfid $(CH_3)_3AsS$ entstehen, wie bekannt,[1]) durch direkte Vereinigung der Trialkylbasen mit Schwefel.

Man bekommt sie aber auch sehr bequem, wie ich fand, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Oxyde.

Am besten löst man die Dichloride oder Dibromide in absolutem Alkohol, zersetzt mit alkoholischem Kali und sättigt das Filtrat vom ausgeschiedenen Kaliumsalz mit Schwefelwasserstoff, worauf sich das Sulfid beim Eindampfen in fast reinem Zustand ausscheidet. Analysiert wurde nur das Trimethylstibinsulfid $(CH_3)_3SbS$, das aus Alkohol umkristallisiert bei 168° unter Zersetzung schmilzt.

---

[1]) Buckton, Chem. Soc. **13**; Cahours, Ann. chim. **112**, 231.

Analyse.

0,4909 g ergab 0,5724 g $BaSO_4$.

Für $(CH_3)_3SbS$ berechnet: S = 16,26 %

gefunden: 16,01 %.

Jodmethylate der Sulfide $R_3(P, As, Sb)S$, CH_3J.

Diese Derivate bilden sich aus den Komponenten ohne besondere Wärmeentwickelung; doch ist nach mehreren Stunden die Vereinigung vollendet. Die farblosen, in Wasser leicht löslichen Additionsprodukte sind sofort rein; sie wurden einfach mit absolutem Alkohol gewaschen, getrocknet und analysiert.

Triäthylphosphinsulfid-Jodmethylat $(C_2H_5)_3PS, CH_3J$.

Analyse.

0,4400 g ergab 0,3545 g AgJ.

0,3806 g „ 0,3108 g $BaSO_4$.

Für $(C_2H_5)_3PS$, CH_3J berechnet: J = 43,43 %, S = 10,97 %

gefunden: 43,53 %, 11,21 %.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther aber nicht löslich und zersetzt sich scharf bei 123°.

Die wässerige Lösung des Jodids reagiert ganz neutral, wird aber doch beim Kochen schwach sauer, wobei sich ein Geruch nach Merkaptan bemerkbar macht.

Daß das Jodmethylat ein echtes Salz ist, ergibt sich aus der Leitfähigkeit, die fast ebenso groß ist wie die einer äquivalenten Lösung von Triäthylsulfoniumchlorid.

Leitfähigkeiten bei 25°.

v	32	64	128	256	512
	Triäthylphosphinsulfid-Jodmethylat.				
μ	87,7	93,6	97,9	101,7	105,7
	Triäthylsulfoniumjodid. [1]				
μ	89,7	93,6	96,8	99,2	100,5

[1] Bredig, Ztschr. phys. Chem. **13**, 211 (1894).

Weder bei 0° noch bei —60° in alkoholischer Lösung läßt sich die dem Jodid entsprechende Base isolieren oder nachweisen; stets wird durch Alkali das Salz sofort total zersetzt. Die Lösung riecht dann augenblicklich nach Phosphortriäthyl und gleich danach nach Merkaptan: letzteres wurde durch Einleiten des Gases in eine wässerige Lösung von Quecksilbercyanid als weißes Quecksilbermerkaptid $Hg(SC_2H_5)_2$ vom Smp. 175° nachgewiesen. Dagegen gelang es nicht, freies Triäthylphosphin als solches nachzuweisen: der Geruch danach ist also wohl nur durch Spuren desselben hervorgerufen.

Wird eine wässerige Lösung des Jodmethylats mit überschüssigem Silberoxyd behandelt, so riecht die neutrale Lösung sehr stark nach Merkaptan: sie wurde abfiltriert und über Phosphorpentoxyd eingedunstet. Hierbei kristallisierten sehr langsam kleine, äußerst zerfließliche Nadeln aus, die sich durch den Schmelzpunkt (50—52°), sowie durch die Zinkjodidverbindung $ZnJ_2 \cdot (C_2H_5)_3PO$ vom Smp. 99°, mit Triäthylphosphinoxyd identifizieren ließen.

Trimethylarsinsulfidjodmethylat $(CH_3)_3AsS.CH_3J$ ist in Äther nicht, in kaltem Alkohol schwer, in heißem aber leicht löslich, und kristallisiert daraus in langen weißen Nadeln, die etwa bei 180° unter Zersetzung schmelzen.

0,4126 g ergab 0,3303 g AgJ.

Für $(CH_3)_3AsS, CH_3J$ berechnet 43,14 % J
gefunden 43,27 % J.

Durch Wasser wird das Arsinsalz im Unterschiede zum Phosphinsalz schon beim Auflösen sofort zersetzt. Die Lösung reagiert sauer und riecht stark nach Merkaptan. Die Spaltung, die bei der Phosphorverbindung erst durch Alkali erfolgt, vollzieht sich also hier schon durch Wasser:

$$(CH_3)_3AsS.\ CH_3J + H_2O = As(CH_3)_3O + HJ + CH_3SH.$$

Trimethylstibinsulfidjodmethylat ist noch unbeständiger; es läßt sich nicht einmal aus alkoholischer Lösung kristallisiert erhalten. Die Existenz des Salzes wurde nur dadurch qualitativ nachgewiesen, daß das aus Jodmethyl und Trimethylstibin entstehende Produkt nicht mehr die Reaktionen des ursprünglichen Sulfids zeigte, wohl aber durch Silbernitratlösung Silberjodid ergab.

Analoge Derivate des Dimethylsulfids $(CH_3)_2S$.

Dimethylsulfidoxynitrat $(CH_3)_2S\begin{matrix}OH\\NO_3\end{matrix}$

nach Saytzeff[1]) in schönen, aber ziemlich zerfließlichen Kristallen vom Smp. 43—45° erhalten, läßt sich aus Alkohol- und Benzollösung durch Petroläther ausfällen, aber auch aus Wasser umkristallisieren. Durch Natron läßt sich die gesamte Salpetersäure titrieren; das hierbei gebildete Dimethylsulfoxyd reagiert also neutral.

0,7871 g entsprach 139,27 ccm $^n/_{25}$ NaOH.

Berechnet für $(CH_3)_2\begin{matrix}OH\\NO_3\end{matrix}$: 1 Mol. HNO_3 = 139,39 ccm.

Die Leitfähigkeit einer wässerigen Lösung des Oxynitrats ist fast ebenso groß wie die einer äquivalenten Salpetersäurelösung; das Salz ist also in Wasser fast vollständig hydrolysiert.

Leitfähigkeit bei 25°.

v	32	64	128	256	512
	Dimethylsulfidoxynitrat.				
μ	391,0	399,5	401,6	402,6	406,7
	Salpetersäure.[1])				
μ	388,0	—	388,5	—	389,4

[1]) Saytzeff, Ann. chim. **144,** 148.

Dimethylsulfiddibromid $(CH_3)_2SBr_2$ wird besser als nach Cahours[2]) aus wässeriger Lösung, aus einer ätherischen Lösung des Disulfids beim Einträufeln von Brom durch ein Kapillarrohr erhalten. Das Dibromid scheidet sich stets als gelblicher Niederschlag aus; auch durch Anwendung von verschiedenen Lösungsmitteln unter besonderen Bedingungen war es nicht farblos zu erhalten.

Dennoch ist die wässerige Lösung farblos; aber auch aus dieser kristallisiert es beim Eindunsten in ziemlich großen, bernsteingelben Kristallen. Bei tiefer Temperatur (ca. −160°) wird die Farbe dieser Kristalle heller, ohne jedoch ganz zu verschwinden. Die Kristalle zerfließen sehr rasch und schmelzen unter Zersetzung etwa bei 100°.

Durch Titrierung mit Natronlauge läßt sich das gesamte Brom wie Bromwasserstoff bestimmen; die Lösung enthält dann Dimethylsulfoxyd.

0,6952 g entsprach 100,2 ccm $^n/_{16}$ NaOH.

Berechnet für $(CH_3)_2SBr_2$: 2 Mol. HBr = 100,2 ccm.

Leitfähigkeiten bei 25°.

v	32	64	128	256	512
	Dimethylsulfiddibromid ($^1/_2$ Mol.).				
μ	396,7	403,4	406,7	407,6	411,2
	Bromwasserstoffsäure (1 Mol.).				
μ	398	402	405	405	406

Diese Zahlen zeigen, daß das Dimethylsulfiddibromid vollständig hydrolysiert ist. Die Schwefelbase, das Dimethylsulfoxyd $(CH_3)_2SO$, ist also noch schwächer als die Oxyde des Trialkylphosphins, -Arsins und -Stibins, da deren Haloidsalze weniger gut leiten als Bromwasserstoff, also immer noch gewisse Mengen ungespaltener Oxyhaloide enthalten.

---

[1]) Jones und Douglas, Amer. Chem. Journ. **26**, 435 (1901).

[2]) Cahours, Ann. chim. **135**, 352.

Die basische Natur von Äthylenoxyd, die im Anschluß hieran untersucht wurde, ist ebenfalls praktisch gleich Null.

Eine $^{n}/_{16}$ wässerige Lösung des Oxyds wurde mit einer $^{n}/_{16}$ wässerigen Salzsäurelösung gemischt; die Anfangsleitfähigkeit bei 25° und $v = 32$ ergab $\mu_{32} = 387{,}6$; also fast die der reinen Salzsäure ($\mu_{32} = 393{,}5$). Doch nimmt die Leitfähigkeit des Systems ($C_2H_4O + HCl$) ziemlich schnell ab, weil sich die Komponenten bekanntlich zu Äthylenchlorhydrin vereinigen. Gefunden wurde

nach	3	Minuten	$\mu = 387{,}6$
„	24	„	„ = 379,1
„	50	„	„ = 369,6
„	1150	„	„ = 356,4.

Additionsprodukt aus Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff

$$(C_2H_5)_3P—C(:S)S$$

Die am besten durch Vermischen einer ätherischen Lösung von Triäthylphosphin mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff erhaltenen, bisweilen mehrere Zentimeter langen roten Nadeln dieses bekannten Produktes sind in Wasser und kaltem Alkohol nicht, wohl aber in heißem Alkohol löslich und mit dessen Dämpfen sogar ziemlich leicht flüchtig.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung.

Lösungsmittel	Substanz	Erniedrigung	Mol.-Gewicht Gefunden	Mol.-Gewicht Berechnet für $C_7H_{12}PS_2$
20,2037	1. 0,1091	0,238°	160	194
	2. 0,1926	0,400°	168	
	3. 0,3326	0,652°	178	

Die Verbindung ist also monomolekular.

Auffallenderweise ist ihr Verhalten zu den starken anorganischen Säuren wesentlich anders wie zu den organischen; von konzentrierter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure wird sie sehr leicht, und zwar zu einer völlig farblosen Lösung aufgenommen, die sich beim Kochen nicht merklich verändert und durch überschüssige Natronlauge wieder die ursprüngliche rote Verbindung abscheidet.

Das in der sauren Lösung enthaltene Salz konnte von A. W. Hofmann wegen seiner Hygroskopizität nicht isoliert und seine Formel $Cl \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CSSH$ nur indirekt durch die Analyse des schwer löslichen Platinsalzes ermittelt werden. Wenn man aber über die feste rote Verbindung trockenes Salzsäuregas leitet, entsteht unter starker Wärmeentwicklung das feste farblose Salz, das allerdings äußerst zerfließlich ist. Daß dieses Salz in konzentrierter saurer Lösung beständig ist, aber in verdünnter, wohl in Form des aus dem Chlorid entstehenden Hydrats $HO \cdot P(C_2H_5)_3CSSH$ langsam unter Bildung von Schwefel und Schwefelwasserstoff zersetzt wird, wurde schon oben erwähnt.

In Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure löst sich die rote Verbindung in großer Menge schon beim gelinden Erwärmen mit roter Farbe und unter sehr starker Gasentwicklung auf. Beim Abkühlen der konzentrierten Lösungen scheidet sich Triäthylphosphinsulfid in schönen weißen Nadeln aus der dicken braunroten Flüssigkeit aus, und zwar so reichlich, daß die Masse zu einem dicken Brei erstarrt. Das entweichende Gas ist frei von Kohlensäure, Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff, enthält aber merkliche Mengen von Schwefelkohlenstoff.

Da es mit blauer Flamme verbrennt und hierbei große Mengen von Kohlensäure und Schwefeldioxyd bildet, so schien nach allen Anzeichen, namentlich mit Rücksicht auf die Entstehung großer Mengen von Triäthylphosphinsulfid, in dem

Gase das lange gesuchte Kohlenmonosulfid vorzuliegen, das also im Sinne der einfachen Gleichung

$$(C_2H_5)_3PCS_2 = (C_2H_5)_3PS + CS$$

gebildet wäre. Es wurde nach der auf S. 38 skizzierten Versuchsanordnung in reinem Zustand erhalten und durch Explosion mit einem großen Überschuß von Sauerstoff über Quecksilber in einem Gaseudiometer analysiert. Die folgenden Resultate zeigen aber leider unzweideutig, daß das Gas nicht Kohlenmonosulfid, sondern nur Kohlenoxysulfid sein kann.

	Anfangs-volum	Kon-traktion	Berechnet (COS)	Berechnet (CS)
1. Versuchsreihe a)	75,00	35,00	37,50	75,00
b)	39,92	20,62	19,96	39,92
2. Versuchsreihe a)	49,50	24,00	24,75	49,50
b)	53,00	26,70	26,50	53,00

Wäre das Gas Kohlenmonosulfid gewesen, so hätte gemäß der Umsetzung

$$CS + 2\,O_2 = CO_2 + SO_2$$

die Volumkontraktion nach der Explosion gleich sein müssen dem Volum des vor der Explosion vorhandenen Kohlenmonosulfids. Tatsächlich findet aber eine Kontraktion dieses Gasvolums auf die Hälfte statt. Dies ist nur dann möglich, wenn Kohlenoxysulfid vorliegt, da dessen Verbrennung nach der Gleichung

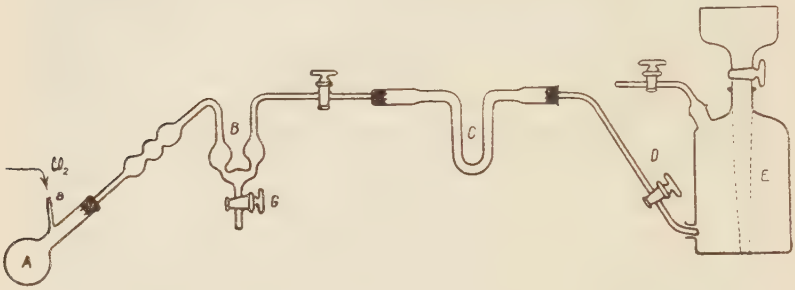
$$2\,COS + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 2\,SO_2$$

verläuft.

Das durch Zersetzung der Verbindung $(C_2H_5)_3PCS_2$ gebildete Gas ist also Kohlenoxysulfid (COS), was auch durch seine Eigenschaften (Bildung von Sulfid und Carbonat durch Alkali usw.) bestätigt wurde. Da dieses nach der üblichen Methode aus Kaliumrhodanid und Schwefelsäure

nur in unreinem Zustand (neben Blausäure und Schwefelkohlenstoff) erhalten wird, so bietet die obige Zersetzung trotz der Kostbarkeit des Ausgangsmatrials die sicherste Methode zur Darstellung von reinem Kohlenoxysulfid.

Man operiert hierbei im folgenden Apparat:



A ist ein kleiner Glaskolben von etwa 25 ccm Inhalt, der durch einen Korkstopfen mit dem Glasrohr B verbunden ist, dessen U-förmiger Teil zum Kondensieren und Entfernen der Hauptmenge des gleichzeitig gebildeten Schwefelkohlenstoffs (durch G) dient. Das darauf folgende U-Rohr C ist mit Glaswolle und Triäthylphosphin gefüllt und hält die letzten Spuren des Schwefelkohlenstoffs zurück.

Zu Beginn des Versuchs werden etwa 10 g der roten Verbindung in A gebracht, dann 3—4 g Propionsäure hinzugefügt, die gegenüber der Essigsäure den Vorzug besitzt, weniger flüchtig und weniger hygroskopisch zu sein. Hierauf wird die Luft im Apparate durch trockene Kohlensäure verdrängt, das seitliche Ansatzrohr a zugeschmolzen, B in Eiswasser gestellt und nun das Gas durch Erwärmen entwickelt.

Zunächt geht reichlich Schwefelkohlenstoff über, den man durch den Hahn G ausfließen läßt. Tut man dies nicht, so löst sich das Kohlenoxysulfid zum größten Teil in dieser Flüssigkeit. Die Spuren von Schwefelkohlenstoff, die mit Oxysulfid unkondensiert übergehen, wurden von dem Triäthylphosphin in C unter Bildung der roten Verbindung

absorbiert. Das Gas wird etwa 2—3 Minuten nach Beginn der lebhaften Entwicklung entweder über Quecksilber oder zweckmäßiger, um es zugleich völlig vom Triäthylphosphin zu befreien, über reiner konzentrierter Schwefelsäure aufgefangen. Wasser als Sperrflüssigkeit empfiehlt sich nicht, da das Kohlenoxysulfid dadurch langsam in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Aus 10 g der roten Verbindung bekommt man etwa 400 ccm Kohlenoxysulfid, dessen Reinheit durch die oben angeführten Explosionsanalysen dargetan worden ist.

Die Bildung des Kohlenoxysulfids aus $(C_2H_5)_3PCS_2$ durch eine Fettsäure ist nicht leicht zu erklären. Da sich Triäthylphosphinsulfid $(C_2H_5)_3PS$ in sehr großer Menge bildet, wird wohl auch zuerst wirklich Kohlenmonosulfid entstehen, dieses aber, als äußerst starkes Reduktionsmittel, die organische Säure spontan reduzieren. Deshalb wurde zunächst nach Propionaldehyd gesucht, aber vergeblich; denn der dunkelrote Rückstand gab nach dem Abfiltrieren des Triäthylphosphinsulfids nur hochsiedende, zwischen 120—180° destillierende schwefelhaltige Öle, aber keine Aldehydreaktionen. Es ist deshalb nur anzunehmen, daß sekundär noch kompliziertere Reaktionen stattfinden, die nicht weiter verfolgt wurden.

Jodmethylat

$$(C_2H_5)_3 \cdot P{-}C : S,\ CH_3J$$
$$\diagdown\ \diagup$$
$$S$$

entsteht unter großer Wärmeentwickelung durch Zusammenbringen der beiden Komponenten und ist noch dunkler rot als das ursprüngliche Produkt. Die Verbindung ist sofort rein; sie schmilzt bei 95—97°.

Analyse.

0,3913 g ergab 0,2723 g AgJ.

Für $(C_2H_5)_3PCS_2 \cdot CH_3J$ berechnet: J = 37,74%
gefunden: 37,63%.

Die wässerige Lösung ist ebenfalls rot: sie reagiert neutral und zersetzt sich langsam. Daß das Produkt ein echtes Salz ist, ergibt sich aus der Leitfähigkeit frisch dargestellter Lösungen, die nur wenig geringer als die des Triäthylsulfoniumchlorids ist, aber bei steigender Verdünnung genau ebenso wie jene wächst.

Leitfähigkeiten bei 25°.

v	32	256	512
	Jodmethylat.		
μ	83,8	—	98,6
	Triäthylsulfoniumchlorid.		
μ	89,7	99,2	100,5

Durch überschüssiges Silberoxyd wird das Jodmethylat in wässeriger Lösung völlig zerstört: es scheidet sich sofort Silberjodid und fast gleichzeitig Silbersulfid aus. Unter Entweichen von Kohlensäure bilden sich außerdem Silbermerkaptid und Triäthylphosphinoxyd, welch letzteres nach dem Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure und nach dem Entfernen der kleinen Menge Chlorsilber beim Eindampfen und Stehen über Phosphorpentoxyd einen sehr hygroskopischen, kristallinischen Rückstand von Triäthylphosphinoxychlorid lieferte:

Analyse.

0,3614 g ergab 0,8825 g AgCl.

Für $(C_2H_5)_3POH \cdot Cl$ berechnet: Cl = 21,99 %
gefunden: 20,71 %.

Das Vorhandensein des Silbermerkaptids wurde dadurch erwiesen, daß der Silberniederschlag, mit Salzsäure gekocht, im Destillat durch Zusatz von Sublimatlösung Quecksilbermerkaptid vom Smp. 175° lieferte.

Danach findet die Zersetzung folgendermaßen statt:

$$(C_2H_5)_3PCS_2 \cdot CH_3J + Ag_2O \longrightarrow$$
$$(C_2H_5)_3PO + AgJ + CO_2 + AgSCH_3 + Ag_2S.$$

Setzt man zu der wässerigen Lösung des Jodmethylats bei 0° kleine Mengen von Natronlauge hinzu, so bleibt die Lösung kurze Zeit klar und durchsichtig rot, enthält also die dem roten Jodid zugehörige freie Base. Letztere ist allerdings sehr unbeständig; denn die Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssiger Natronlauge sofort entfärbt unter Bildung von Merkaptan und Abscheidung von etwas Schwefel. Die Lösung enthält kein Natriumsulfid; da aber beim Zusatz von Salzsäure eine Entwickelung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff eintritt, so deutet diese auf eine weitere Zersetzung hin.

Um nachzuweisen, daß die Farbe der Lösung des Jodmethylats vom Kation und nicht vom Jod herrührt, wurde auch eine Lösung des Chlorids aus der des Jodids durch Schütteln mit Chlorsilber dargestellt; sie war, wie zu erwarten, ebenso tief rot.

Ein Additionsprodukt aus Triäthylphosphin und Phosgen

wird als weiße hygroskopische Masse aus ätherischer Lösung der Komponenten ausgefällt; es löst sich in Wasser mit saurer Reaktion und liefert mit Silbernitrat Chlorsilber.

Additionsprodukt aus Triäthylphosphin und Thiophosgen.

Die beiden Komponenten vereinigen sich unter großer Wärmeentwickelung zu einer braunroten, sehr hygroskopischen Verbindung.

Die saure, rote, wässerige Lösung gibt mit Silbernitrat einen schmutziggelben Niederschlag, der erst durch Kochen mit Salpetersäure in Silberchlorid übergeht.

Additionsprodukte aus Triäthylphosphin und Kohlenstofftetrahaloiden.

Wie schon A.W.v.Hofmann[1]) zeigte, was aber leider im „Beilstein“ bei den Reaktionen des Triäthylphosphins nicht erwähnt wird, vereinigt sich die Phosphorbase nicht nur mit Chloro-, Bromo- und Jodoform, sondern auch mit Tetrachlor- und Tetrabromkohlenstoff mit so großer Energie und unter so starker Wärmeentwickelung, daß die Reaktion in ätherischer Lösung ausgeführt werden muß.

Die hierbei ausfallenden kristallinischen Produkte mit Tetrachlorkohlenstoff wurden wegen ihrer großen Hygroskopizität von Hofmann nicht analysiert, sondern nur die aus dem Chlorkohlenstoffprodukt in wässeriger Lösung gefällten Platinsalze, von welchen das eine sehr schwer löslich das andere leicht löslich ist. Danach sind in der wässerigen, stark sauer reagierenden Lösung die Salze zweier Basen vorhanden, bezw. durch die spaltende Wirkung des Wassers gebildet worden. Nach Hofmann sollen zunächst nach den folgenden Gleichungen zwei verschiedene additiv gebildete Salze entstehen:

a) $CCl_4 + 3\,P(C_2H_5)_3 = Cl \cdot C[P(C_2H_5)_3Cl]_3$,

b) $CCl_4 + 4\,P(C_2H_5)_3 = C[P(C_2H_5)_3Cl]_4$,

die durch Hydrolyse folgendermaßen zersetzt werden sollen:

a) $Cl \cdot C[P(C_2H_5)_3Cl]_3 + H_2O$
$= ClCH_2 \cdot P(C_2H_5)_3Cl + 2\,P(C_2H_5)_3O + 2\,HCl$,

b) $C[P(C_2H_5)_3Cl]_4 + H_2O$
$= H \cdot C[P(C_2H_5)_3Cl]_3 + P(C_2H_5)_3O + HCl$.

Doch sind diese Angaben nicht richtig. Es entsteht vielmehr primär nur das nach der Gleichung a) gebildete Salz, das man bezeichnen kann als

[1]) Proc. Roy. Soc. **X**, 189, und **XI**, 290.

Chlormethin-Tris-Triäthylphosphoniumchlorid

$$Cl \cdot C[P(C_2H_5)_3Cl]_3.$$

Dies wurde erstens dadurch bestätigt, daß das primäre, aus den Komponenten in ätherischer Lösung ausgefallene Salz trotz seiner Zerfließlichkeit nach raschem Auswaschen und Trocknen über Phosphorpentoxyd in wässeriger Lösung durch Silbernitrat genau die für 3 Chlorionen (nicht für 4 Chlorionen) berechnete Menge Chlorsilber ergab, wie die folgenden Analysen der Produkte von verschiedener Darstellung zeigten.

1. 0.1888 g Salz ergaben 0,1553 g AgCl = 20,33 % Cl
2. 0,6202 g „ „ 0,5149 g „ = 20.53 % Cl
3. 0,3984 g „ „ 0,3346 g „ = 20,76 % Cl
4. 0,2486 g „ „ 0,2088 g „ = 20,76 % Cl

Für $ClC[P(C_2H_5)_3Cl]_3$ berechnet: $3\,Cl' = 20{,}92\ \%$
„ $C[P(C_2H_5)_3Cl]_4$ „ $4\,Cl' = 22{,}64\ \%$.

Auch das aus der wässerigen Lösung sofort gefällte Platinsalz war völlig einheitlich und besaß die dem Chlorid analoge Zusammensetzung

$$2\,Cl \cdot C[P(C_2H_5)_3Cl]_3 \cdot 3\,PtCl_4.$$

1. 0,3500 g Salz ergaben 0,2852 g CO_2 und 0,1385 g H_2O
2. 0,3720 g „ „ 0,1035 g PS.

Für obige Formel

berechnet: C = 22,49 % H = 4,44 % PS = 28,86 %
gefunden: C = 22,21 % H = 4,40 % PS = 27,82 %.

Bestätigt wurde diese Auffassung zweitens auch durch die Untersuchung des auf analoge Weise aus Tetrabromkohlenstoff direkt erhaltenen Salzes. Dasselbe ist ebenso einheitlich und zufolge der Analyse das analoge Brommethin-Tris-Triäthylphosphoniumbromid $BrC[P(C_2H_5)_3Br]_3$.

1. 0,3130 g Salz ergaben 0,2548 g AgBr = 34,64 % Br
2. 0,3392 g „ „ 0,2657 g „ = 33,32 % „

Für $BrC[P(C_2H_5)_3Br]_3$. Berechnet für: $3\,Br' = 34{,}95$ % Br
„ $C[P(C_2H_5)_3Br]_4$. „ „ $4\,Br' = 39{,}76$ % Br.

Richtig dürfte dagegen die Ansicht A. W. Hofmanns von der Zersetzungsart dieses Salzes durch Wasser sein. Denn für das langsame Eintreten einer Spaltung:

$$ClC[P(C_2H_5)_3Cl]_3 + H_2O \longrightarrow$$
$$ClCH_2 \cdot P(C_2H_5)_3Cl + 2\,P(C_2H_5)_3O + 2\,HCl$$

spricht der Umstand, daß durch Titration der stark saueren Lösung mit Natron und Phenolphtalein genau 2 Mol. HCl gefunden wurden:

1. 0,2486 g Salz verbrauchten 15,70 ccm $\frac{n}{16}$ NaOH.
   Nach obiger Gleichung berechnet: 15,60 ccm.
2. 0,3984 g Salz verbrauchten 24,37 ccm $\frac{n}{16}$ NaOH.
   Nach obiger Gleichung berechnet: 25,08 ccm.

Dadurch wird also obige Zersetzung bestätigt, und damit auch A. W. Hofmanns Angabe, daß das zweite, leicht lösliche Platinsalz in der Tat das Salz des Chlormethyl-Triäthylphosphoniumchlorids ist.

Lebenslauf.

Ich, Harold Hibbert, Sohn des Kaufmanns Isaac Hibbert, bin am 27. August 1877 in Manchester geboren. Der Konfession nach bin ich protestantisch.

Nachdem ich die „Central School“ in Manchester im Jahre 1895 verlassen hatte, bezog ich mit dem „Manchester Corporation“-Stipendium die „Victoria“-Universität zu Manchester, wo ich vier Jahre studierte und im Jahre 1898 den Grad eines „Baccalaureus scientiarum“ erwarb. Im Jahre 1901 wurde mir von dieser Universität der Titel „Master of Science“ verliehen. Während der Zeit vom Januar 1900 bis Juni 1904 war ich als „Demonstrator“ für Chemie an der „University of Wales“ zu Aberystwyth tätig. Im Jahre 1904 bestand ich das Examen des „Institute of Chemistry“ zu London, wodurch ich zum „Fellow of the Institute of Chemistry“ ernannt wurde.

Im Jahre 1904 wurde ich in Leipzig immatrikuliert. Nach Ablegung des Verbandsexamens arbeitete ich bis Juli dieses Jahres im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Hantzsch.

Gemeinschaftlich mit Professor J. J. Sudborough D. Sc., Ph. D., habe ich folgende Arbeiten veröffentlicht:

I. Additive compounds of s-Trinitrobenzene and Alkylated Arylamines. Chem. Soc. London, Irons. 83, 1334 (1903).
II. Estimation of Hydroxyl Groups in Carbon compounds. Chem. Soc. London, Irons. 85, 933 (1904).

III. Distinction between primary, secondary and tertiary Amines. Chem. Soc. London, Proc. 20, 165 (1904).

IV. Additive compounds of anhydrous Magnesium bromide with organic Oxygen and Nitrogen compounds. Chem. Soc. London, Proc. 20, 165 (1904)

und mit Herrn J. P. Millington B. Sc. die Arbeit

V. An isomeride of furfurine. Chem. Soc. London, Proc. 16, 165 (1900).

Während meiner Studienzeit habe ich an Vorlesungen und Übungen folgender Professoren und Dozenten teilgenommen: In Manchester: Prof. H. B. Dixon, Prof. W. H. Perkin jun., Prof. Schuster, Dr. Bailey, Dr. Harden, Dr. Lean, Dr. Lees, Dr. Thorpe; in Leipzig: Prof. O. Fischer, Prof. Hantzsch, Prof. Ostwald, Prof. Stobbe, Prof. Wiener, Prof. Zirkel, Dr. Böttger, Dr. Brahn, Dr. Drucker, Dr. Ley und Dr. Scholl.

Allen meinen sehr verehrten Lehrern möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.